

Accession Number

1981-91349D [50] WPIX [Full Text](#)

Title

Acyl-phosphine photoinitiator for photopolymerisable compsns. - is prepared by reacting acid halide with phosphide or (silyl) phosphine.

Derwent Class

A60 E11 G02 P42 P83

Inventor

BUETHE, I; HELL, G; HENNE, A; HESSE, A

Patent Assignee

(BADI) BASF AG

Abstract

EP 40721 A UPAB: 19930915

New acyl-phosphine cpds. are of formula R1R2P-CO-R3 (I)

R1 is n- or branched 1-6C alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, Ph, naphthyl, a halogen-, 1-4C alkyl- or 1-4C alkoxy-substd. Ph or naphthyl gp., or an S- or N-containing 5- or 6-membered heterocyclic ring. R2 can be an R1 gp. R1 and R2 together can be linked to form a 4-10C ring, opt. substd. by 1-6 further 1-4C alkyl gps. and combined with 1 or 2 condensed-on benzene rings.

R3 is an at least di-substd. Ph-, pyridyl-, furyl-, pyrrolyl- or thienyl gp., carrying the substituents A and B at least at the 2C atoms adjacent to the linking position with the carbonyl gp. A and B are 1-6C alkyl, alkoxy or alkylthio, 3-7C cycloalkyl, Ph or halogen, especially Cl or Br. R3 can also be alpha-naphthyl substd. by A and B in at least the 2,8-posn., or beta-naphthyl substd. by A and B in at least the 1,3-posns., or the grouping (II) where C and D can be A and B and opt, at least one of R1 and R2 is olefinically unsatd. (I) are used as photo-initiators in photo-polymerisable compsns., partic for the production of coatings or pre-pregs. and especially for the production of articles from unsatd. polyester resins containing further additives, especially glass fibres. (I) do not cause the yellowing of the hardened lacquers or coatings.

Patent Information

| PATENT NO. | KIND | DATE | WEEK | LA | PG | MAIN IPC |
|-------------|------|----------|-----------|----|----|----------|
| (1)EP 40721 | A | 19811202 | (198150)* | GE | 27 | |
| DE 3020092 | A | 19811210 | (198151) | | | |
| JP 57021395 | A | 19820204 | (198211) | | | |
| (2)EP 40721 | B | 19840321 | (198413) | GE | | |
| DE 3162760 | G | 19840426 | (198418) | | | |
| JP 02009596 | B | 19900302 | (199013) | | | |

(1) R: BE CH DE FR GB IT LI NL

(2) R: BE CH DE FR GB IT LI NL

Priority Application Information

| | |
|-----------------|----------|
| DE 1980-3020092 | 19800527 |
|-----------------|----------|

Application Details

EP 40721 A EP 1981-103417 19810506; JP 57021395 A JP 1981-78176 19810525

Country Count

(19)



European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 040 721
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81103417.2

(51) Int. Cl.³: **C 07 F 9/50, C 08 F 2/50,**
G 03 C 1/68
// C08G63/52

(22) Anmeldetag: 06.05.81

(30) Priorität: 27.05.80 DE 3020092

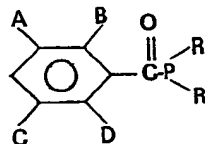
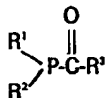
(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81**
Patentblatt 81/48

(72) Erfinder: **Henne, Andreas, Dr., Bruesseler Ring 34,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Hesse, Anton, Dr., Peter-Nickel-Strasse 15,**
D-6946 Lutzelsachsen (DE)
Erfinder: **Bueth, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,**
D-6737 Boehl-Ingelheim (DE)
Erfinder: **Hell, Guenter, Dr., Dirmsteiner Weg 41,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL**(54) **Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft Acylphosphinverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Acylphosphinverbindungen weisen die allgemeine Formel



steht, wobei die Reste C und D die gleiche Bedeutung haben wie A und B.

Sie können aus Säurehalogenid und Phosphid oder Silylphosphin hergestellt und als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen verwendet werden.

auf, worin R¹ für einen Alkylrest, einen Cycloalkyl-, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen heterocyclischen Ring steht; R¹ die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verknüpft sind, R² für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die gleich oder verschieden sein können und für Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioester, Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome stehen oder R³ für die Gruppierung

ACTORUM AG

EP 0 040 721 A2

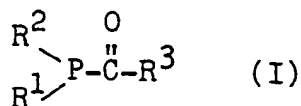
Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren verschiedener Strukturen bekannt, z.B. Benzildimethylketal (DE-OS 22 61 383), Benzoinäther (DE-OS 16 94 149), Thioxanthone (DE-OS 20 03 132) u.a. In der US-PS 3 668 093 sind ferner Arylphosphine als Photoinitiatoren beschrieben.

Photopolymerisierbare Massen, die mit derartigen Initiatorsystemen, insbesondere auch mit den in der US-PS 3 668 093 beschriebenen Arylphosphinen gehärtet werden, zeigen eine unerwünschte Vergilbung, die eine Verwendung dieser Systeme auf hellen (bzw. weißen) Flächen oder als Überzug für farbtreue Abbildungen unbrauchbar macht. Außerdem zeigen diese Verbindungen in Acrylatlacken nur geringe Härtungsgeschwindigkeiten. Nachteilig ist auch, daß diese Verbindungen sich in Gegenwart von Aminbeschleunigern zersetzen. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die beschriebenen Nachteile der Acylphosphine der US-PS 3 668 093 vermieden werden, wenn der Arylrest der Arylgruppe in den beiden zur Carbonylgruppe benachbarten Stellungen substituiert ist. Solche Verbindungen waren bisher nicht bekannt.

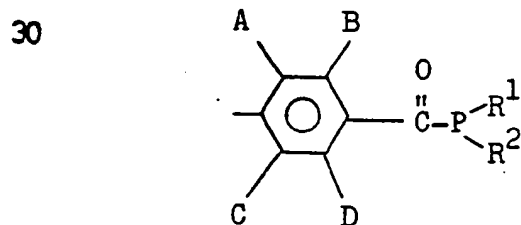
Gegenstand der Erfindung sind Acylphosphin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



7
worin R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-
rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-,
Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-, einen halogen-, C_1 bis
 C_4 -alkyl- oder C_1 bis C_4 -alkoxyl-substituierten Phenyl-
5 oder Naphthylrest oder einen S- oder N-haltigen fünf- oder
sechsgliedrigen heterocyclischen Ring steht.

R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinan-
der gleich oder verschieden sein können oder R^1 und R^2
10 miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 bis 10 Koh-
lenstoffatome enthält und durch 1 bis 6 weitere Alkylreste
mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann
sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe besitzen kann
und

15 R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-,
Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der
mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der
Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substi-
20 tuenten A und B trägt, die untereinander gleich oder
verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome
enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 3 bis
7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylre-
ste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Brom-Atome
25 stehen, oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen
durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder minde-
stens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten
 β -Naphthylrest oder für die Gruppierung



steht, wobei die Reste A, B, C und D untereinander gleich oder verschieden sind und C und D die gleiche Bedeutung haben wie A und B und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R^1 und R^2 olefinisch ungesättigt ist.

5

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

10 R^1 kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen wie Methyl, Äthyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, t-Butyl, Amyl, n-Hexyl; ein Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest; ein Phenyl- oder Naphthylrest; ein halogensubstituierter beispielsweise Chlor-, Brom- oder Fluor-substituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie z.B. Mono- oder Dichlorphenyl, ein C_1 bis C_4 -alkylsubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie Methylphenyl, Äthylphenyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, ein C_1 bis C_4 -alkoxysubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl, Dimethoxyphenyl; ein S- oder N-haltiger fünf- oder sechsgliedriger heterocyclischer Ring, wie z.B. ein Thienyl-, Pyridyl-Pyrrolyl- oder Furylrest;

25

R^2 hat die gleiche Bedeutung wie R^1 , wobei R^1 und R^2 untereinander verknüpft sein können, daß sie miteinander einen Ring R^1 -P- R^2 bilden, der 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält und mit 1 bis 6 weiteren Alkylresten mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe haben kann.

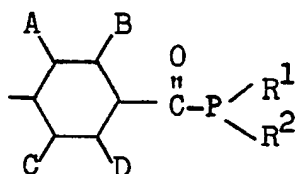
30

R^3 kann für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest stehen,

35

der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit
der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die
Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder
verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome
5 enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioester, 3 bis
7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylre-
ste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome oder
für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B
substituierten α -Naphthylrest oder einen mindestens in
10 1,3-Stellungen durch A und B substituierten β -Naphthylrest
oder für die Gruppierung

15



stehen, wobei die Reste A, B, C und D untereinander gleich
20 oder verschieden sind und C und D die gleiche Bedeutung
haben wie A und B und wobei gegebenenfalls mindestens
einer der Reste R^1 und R^2 olefinisch ungesättigt ist.

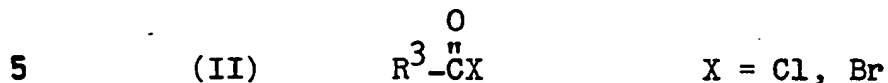
R^3 kann beispielsweise ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Di-
25 methoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromphenyl-,
2-Chlor-6-methoxyphenyl-, 2-Chlor-6-methylthio-phenyl-,
2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,4,6-
-Tetramethylphenyl-, 2,6-Dimethyl-4-tert.butyl-phenyl-,
1,3-Dimethylnaphthalin-2-, 2,8-Dimethylnaphthalin-1-,
30 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-, 1,3-Dichlornaphthalin-2, 2,8-
-Dimethoxynaphthalin-1-, 2,4,6-Trimethylpyridin-3-, 2,4-Di-
methoxy-furan-3 oder ein 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest
sein.

35

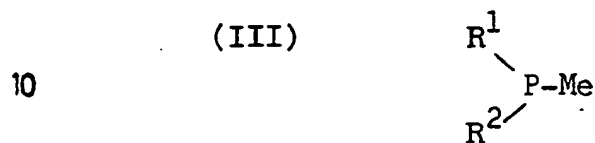
Als Beispiele für die erfindungsgemäßen, als Photoinitiatoren geeigneten Acylphosphinverbindungen seien genannt:

- 2,6-Dimethylbenzoyl-diphenylphosphin
- 5 2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenylphosphin
- 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin
- 2,3,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin
- 2,4,6-Trimethoxybenzoyldiphenylphosphin
- 2,6-Dichlorbenzoyldiphenylphosphin
- 10 2-Chlor-6-methylthio-benzoyldiphenylphosphin
- 2,6-Bis-(methylthio)-benzoyl-diphenylphosphin
- 2,3,4,6-Tetramethylbenzoyldiphenylphosphin
- 2-Phenyl-6-methylbenzoyldiphenylphosphin
- 1,3-Dimethylnaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphin
- 15 2,8-Dimethylnaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphin
- 1,3-Dimethoxynaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphin
- 1,3-Dichlornaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphin
- 2,4,6-Trimethylpyridin-3-carbonyl-diphenylphosphin
- 2,4-Dimethylfuran-3-carbonyl-diphenylphosphin
- 20 2,4-Dimethoxyfuran-3-carbonyl-di(n-butyl)phosphin
- 2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyldiphenylphosphin
- 2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-diphenylphosphin
- 2,6-Dimethoxybenzoyl-bis-(p-tolyl)-phosphin
- 2,4,6-Trimethoxybenzoyl-bis-(o-tolyl)-phosphin
- 25 2,6-Dimethoxybenzoyl-bis-(p-chlorphenyl)-phosphin
- 2,4,6-Trimethoxybenzoyl-bis-(p-chlorphenyl)-phosphin
- 2,6-Dimethoxybenzoyl-di-tert.-butylphosphin
- 2,4,6-Trimethoxybenzoyl-di-tert.-butylphosphin
- 30 Die Herstellung derartiger Verbindungen kann beispielsweise nach folgenden drei Verfahren erfolgen:

1. Durch Umsetzen von Säurehalogeniden der allgemeinen Formel II



mit Metallphosphiden der allgemeinen Formel (III)

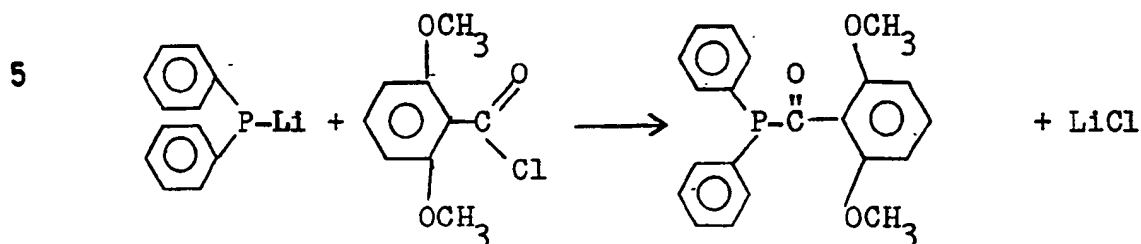


Me = Li, Na, K

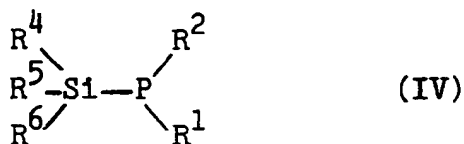
- 15 zweckmäßigerweise in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel in einer Inertgasatmosphäre von vorzugsweise Stickstoff, Argon oder Wasserstoff bei Temperaturen zwischen -30 und 130°C , bevorzugt zwischen -10 und 100°C . Bevorzugte Lösungsmittel sind
- 20 Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Cyclohexan oder Petroläther sowie aliphatische oder aromatische Äther wie Diäthyläther, Dibutyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diäthylenglykoldimethyläther, Diphenyläther. Die dabei entstehende Lösung des Acylphosphins kann durch
- 25 Filtration oder durch Waschen mit Wasser vom gleichzeitig entstandenen Alkalihalogenid getrennt werden.

- 30 Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Acylphosphin, welches durch Destillation oder Umkristallisieren weiter gereinigt werden kann.

Dieses Herstellverfahren läßt sich folgendermaßen
beispielhaft beschreiben:



- 10 2. Durch Umsetzen eines Acylchlorides der Formel (II)
mit einem Silylphosphin der allgemeinen Formel (IV)



wobei R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind und für
C₁ bis C₆-Alkyl oder Phenylreste stehen; bevorzugt
sind Methyl- oder Äthylgruppen.

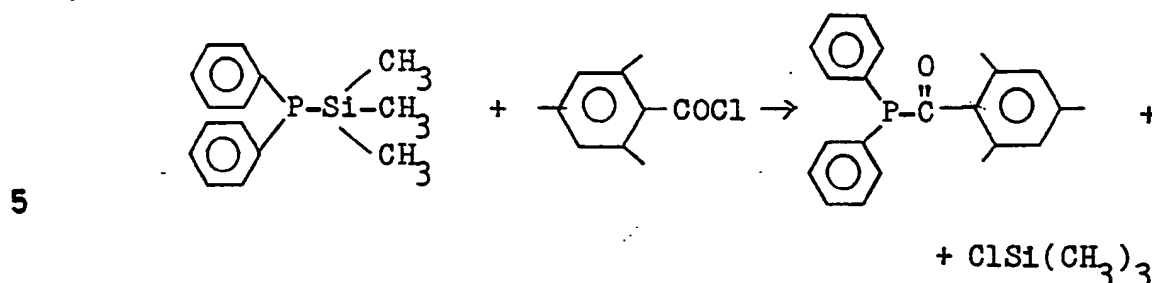
20

Diese Umsetzung wird zweckmäßigerweise in einem
wasserfreien aprotischen Lösungsmittel in einer
Inertgasatmosphäre von Stickstoff, Argon oder Wasser-
stoff bei Temperaturen zwischen -30 und 130°C, bevor-
zugt 0 bis 100°C, durchgeführt. Bevorzugte Lösungsmit-
tel sind die bei Verfahren 1 genannten. Das Acyl-
phosphin fällt dabei entweder während der Reaktion
als Niederschlag aus oder es verbleibt nach Abziehen
des Lösungsmittels als Rückstand und kann durch
Destillation oder Umkristallisieren weiter gereinigt
werden.

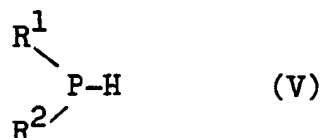
30

Dieses Verfahren kann folgendermaßen beispielhaft
beschrieben werden:

35



3. Durch Umsetzen eines Acylchlorides der allgemeinen Formel (II) mit einem Phosphin der allgemeinen Formel (V)
- 10



15 zweckmäßigerweise in Gegenwart von etwa äquimolaren Mengen tertiären Amins in einer Inertgasatmosphäre von Argon, Stickstoff oder Wasserstoff in einem Lösungsmittel wie einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch wie Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther oder anderen üblichen organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -30 und $+130^\circ\text{C}$ bevorzugt bei 10 bis 100°C . Geeignete tertiäre Amine sind z.B. Triäthylamin, Tributylamin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin.

20

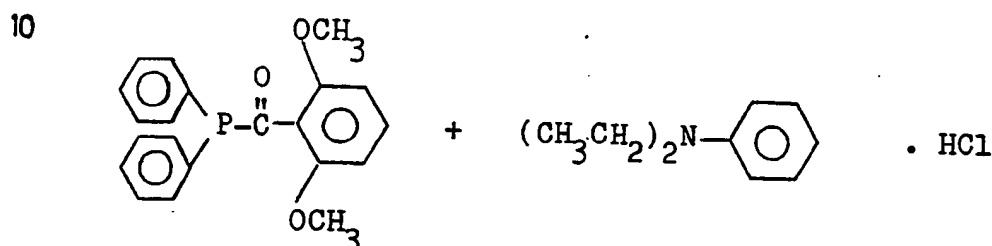
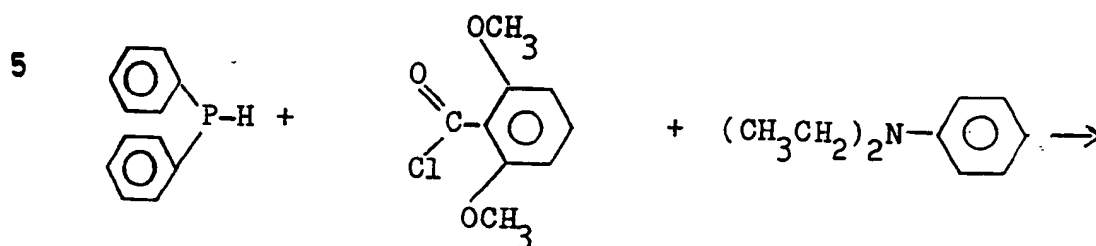
25

Das entstehende Hydrochlorid des tertiären Amins kann durch Filtration oder durch eine Wäsche der organischen Phase mit Wasser abgetrennt werden. Aus der in dieser Weise erhaltenen Lösung des Acylphosphins kann dieses durch Abkühlen der Lösung oder durch Abziehen des Lösungsmittels als Rohprodukt gewonnen werden und durch Destillation, Umkristallisation oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

30

35

"Dieses Verfahren kann in folgender Weise beispielhaft beschrieben werden:



Bevorzugte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aroylphosphine sind die Verfahren 1 und 2.

20 Die Gewinnung der Säurehalogenide R^3COX (vgl. Weygand-Hilgetag, organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Aufl., S. 246 bis 256; J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970), der Phosphine und ihrer Alkalisalze (vgl. K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959); K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/I, S. 52
25 ff) sowie der Silylphosphine (vgl. K. Sasse, op. cit., S. 77) erfolgt nach Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind.

30 Als Ausgangsmaterialien geeignete Phosphine sind z.B. Dimethylphosphin, Dibutylphosphin, Diphenylphosphin, Bis-(p-tolyl)-phosphin, Di-tert.butylphosphin, Bis-(p-chlor-phenyl)phosphin; geeignete Silylphosphine sind z.B. Verbindungen wie Trimethylsilyldimethylphosphin, Trimethylsilyldibutylphosphin, Trimethylsilyldiphenylphosphin,
35 Triäthylsilyl-bis-(p-tolyl)-phosphin, Tripropylsilyl-di-tert.-butylphosphin. Geeignete Phosphide gehen aus den

Obengenannten Phosphinen hervor, wenn man das am Phosphor gebundene Wasserstoffatom durch Li, Na, K ersetzt.

Als Beispiele für die nach den erfindungsgemäßen Verfahren
5 hergestellten neuen Acylphosphin-Verbindungen seien, ohne dies als Beschränkung zu sehen, folgende genannt:

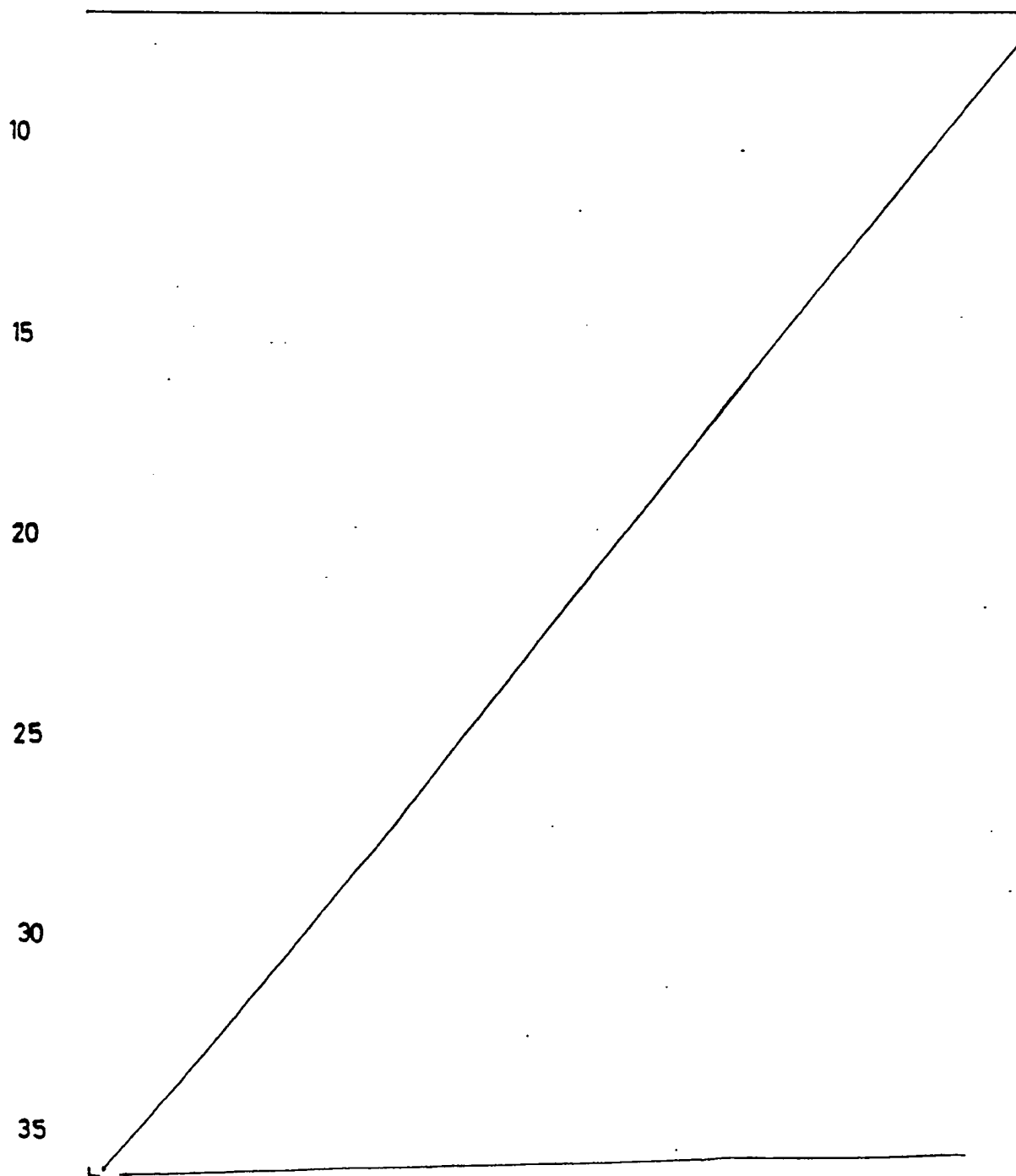
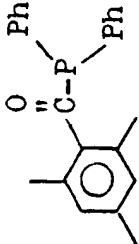
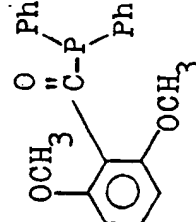


Tabelle 1: Beispiele der erfindungsgemäßen Acylphosphin-Verbindungen (Ph = Phenyl)

| Verbindung | Hergestellt nach Verfahren | Schmp. | Ausbeute | Analyse | | |
|---|-------------------------------|----------|----------|-----------------------|--------------|--------------|
| | | | | C | H | P |
|  | 2 | 98° | 69 % | ber 79,52 gef 79,1 | 6,33 6,27 | 9,34 8,98 |
|  | 2 | 113-115° | 92 % | ber 72,0 gef 71,5 | 5,43 5,4 | 8,86 8,7 |
| | 1 | 113-115° | 82 % | ber 72,0 gef 71,7 | 5,43 5,4 | 8,86 8,8 |
| | 3 | 113-115° | 10 % | | | |

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge und Lacke. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw. Überzüge bekannten Photoinitiatoren (z.B. dem aus der US-PS 3.668.093 bekannten Arylphosphinen sowie Benzildimethylketal) weit überlegen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen sind außerdem sehr vorteilhaft als Photoinitiatoren für die Lichthärtung von styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können, verwendbar.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylester, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarestere von Alkoholen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphthalat.

Als photopolymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren

7
wie Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, durch
Umsetzung mit Alkandiolen wie Äthylenglykol, Propylengly-
kol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bis-
phenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder
5 Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Digly-
cidyläthern und Urethanacrylate (z.B. hergestellt aus
Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten), sowie Poly-
esteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhalti-
gen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacryl-
10 säure).

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammen-
setzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann
geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte
15 und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe
wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation,
Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmit-
tel, Füllstoffe und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen
thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

20 Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt. Art und Menge
der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab.

Die erfindungsgemäßen Acylphoshin-Verbindungen werden
25 dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis
15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf
die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können
gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert werden, die
den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photo-
30 polymerisation beseitigen.

Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise
sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyldiäthanolamin,
Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Di-
35 methylaminobenzoessäureäthylester, Benzyl-dimethylamin,

Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethyl-
5 -naphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie gegebenenfalls Radikalbildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen, die in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse zugesetzt werden können.

10 Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruck-
15 strahler, -Mitteldruck- und Hochdruckstrahler sowie superaktinische Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und
20 Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm. Soweit Lösungsmittel als "trocken" bezeichnet werden, wurden sie vor Einsatz über Natrium-
-Draht getrocknet.

25

Beispiel 1

Es wird eine Suspension von 10 Teilen 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 20 Volumenteilen trockenem Heptan hergestellt.

30 Im Reaktionsgefäß wird dann durch zweimaliges Evakuieren und Füllen mit trockenem Stickstoff eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung aus 15.5 Teilen Trimethylsilyldiphenylphosphin in 30 Volumenteilen trocke-

35

7
nem Heptan zugetropft. Nach zwanzigstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Kolbeninhalt abgesaugt und getrocknet.

5 Ausbeute: 16,1 Teile 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphin (92 % d. Th.)

Schmp. 113 - 115° NMR (CDCl₃, δ): 3,55 (s, 6H), 6,23 (d, 2H), 6,9 - 7,5 (m, 11H)

10 Analyse: C₂₁H₁₉O₃P(350) C 72,0 H 5,43 P 8,86
gef. C 71,5 H 5,4 P 8,7

Beispiel 2

15 9,1 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid werden in 20 Volumenteilen trockenem Heptan gelöst vorgelegt und im Reaktionsgefäß durch zweimaliges Evakuieren und Füllen mit trockenem Stickstoff eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 15,5 Teilen Trimethylsilyldiphenylphosphin in 30 Volumenteilen trockenem Heptan zugetropft. Dann wird 72 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Heptan gewaschen und getrocknet.

25 Ausbeute: 11,5 Teile (69 % d.Th.) Schmp.: 98° NMR (CDCl₃, δ): 2,06 (s, 6H), 2,20 (s, 3H), 6,68 (s, 2H) 7,2-7,7 (m, 10H)
MS: Molmasse 332

30 Analyse: C₂₂H₂₁OP (332) C 79,52 H 6,33 P 9,34
gef C 79,1 H 6,27 P 8,98

35

Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß wird durch zweimaliges Evakuieren und Befüllen mit Argon eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Während der folgenden Reaktionen wird im Reaktionsgefäß ein geringer Überdruck von Argon aufrecht erhalten. Das Reaktionsgefäß wird mit 10 Volumenteilen Diphenylphosphin und 50 Volumenteilen getrocknetem Tetrahydrofuran gefüllt und unter Rühren und Kühlung 38 Volumenteile einer 1.64-molaren Lösung von n-Butyl-Lithium in Hexan in 10 Minuten zugetropft, wobei eine tiefrote Lösung von Lithiumdiphenylphosphid erhalten wird. 10 Teile 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid werden in 30 Volumenteilen trockenem Tetrahydrofuran gelöst und in der oben beschriebenen Weise eine Inertgasatmosphäre in dem Gefäß hergestellt. Zu dieser Lösung wird bei einer Innentemperatur von unter 20°C unter Rühren, Eiskühlung und Inertgasatmosphäre die oben hergestellte Lösung von Lithiumdiphenylphosphid so lange tropfenweise zugegeben, bis die Lösung im Reaktionsgefäß nach Zugabe von 2 - 3 Tropfen länger als 5 Minuten eine deutlich rote Farbe zeigte. Dann wird 16 Stunden bei 25°C nachgerührt und anschließend der Inhalt des Reaktionsgefäßes in 300 Volumenteile Methylenchlorid und 100 Volumenteile gesättigte Ammoniumchloridlösung eingerührt. Die organische Phase wird dreimal mit je 200 Volumenteilen Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt.

Ausbeute: 14,5 Teile (82,5 % d. Th.),
Schmp.: 113-115°C
NMR: wie Beispiel 1
Analyse: $C_{21}H_{19}O_3$ (350) C 72,0 H 5,43 P 8,86
gef C 71,7 H 5,4 P 8,8

35

Beispiel 4

- Wie in Beispiel 3 wird im Reaktionsgefäß eine Inertgasatmosphäre hergestellt und 4,65 Teile Diphenylphosphin, 2,5
5 Teile Triäthylamin und 50 Volumenteile Diäthyläther vorgelegt. Bei 20°C Innentemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 5 Teilen 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 10 Volumenteilen Äther zugetropft, anschließend 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das ausgeschiedene Triäthylamin-Hydrochlorid abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird
10 ein öliges Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Toluol/Äther 2 :1) gereinigt wird.
- 15 Ausbeute: 1.7 Teile (10 % d. Th.), Schmp. 113 - 115°C
NMR: wie oben (Beispiel 1)

Beispiel 5

- 20 Zur Messung der Härtingsaktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde der Temperaturverlauf im ungesättigten Polyesterharz (UP-Harz) während der UV-Belichtung aufgezeichnet; dazu taucht ein mit einer Wachsschicht überzogener Thermofühler, der mit einem Temperaturschreiber (Tastotherm Script 3 N, Standardfühler T 300 der Deutschen
25 Gulton GmbH) verbunden ist, in einen mit 10 g UP-Harz gefüllten Weißblechdeckel mit einem Durchmesser von 5 cm (Schichtdicke des UP-Harzes 4,8 mm). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten während der UV-Belichtung ist der Deckel in
30 Polyurethan-Hartschaum eingebettet. Als Strahlungsquelle dient ein UV-Feld aus 5 Leuchtstoffröhren (TLAK 40 W/05, Philips) nebeneinander. Der Abstand Strahler/UP-Harzoberfläche betrug 8,5 cm.

- Aus den registrierten Temperatur-Zeitkurven werden als charakteristische Kenngrößen für die Härtingsaktivität die Härtingszeit $HZ_{25^{\circ}\text{C}-T_{\text{max}}}$ und die maximal erreichte Härtingstemperatur T_{max} entnommen. Als Härtingszeit gilt die
- 5 Zeitspanne, in der die Probentemperatur von 25°C auf T_{max} ansteigt.

Folgende Harze wurden dazu hergestellt:

10 Harz A

- Harz A ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte 65 %ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure, Äthylenglykol und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 2 : 2,3 : 0,70. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.
- 15

- Harz B Harz B ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte 66%ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 0,5 : 1,5. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.
- 20

Harz C

- Harz C ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte 72%ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, Propylenglykol und Dipropylenglykol im Molverhältnis 1 : 0,78 : 0,33.
- 25

30

35

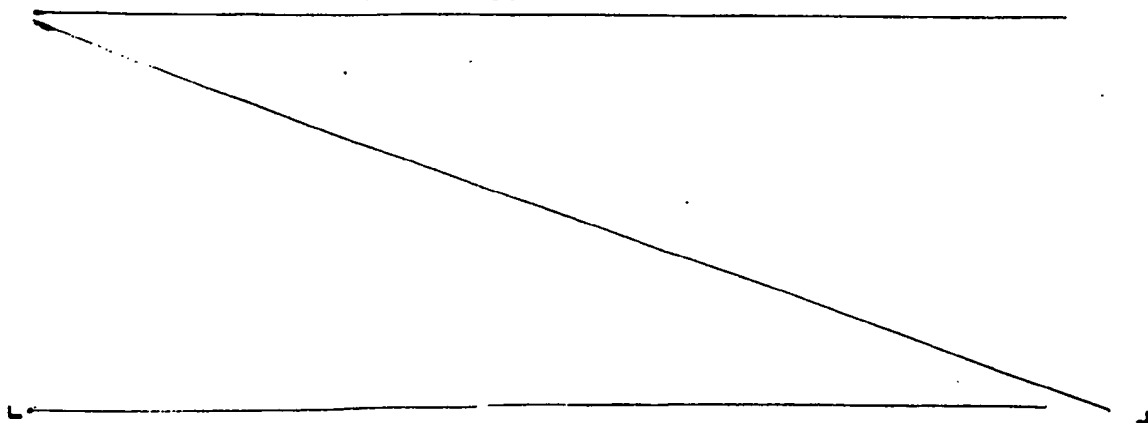


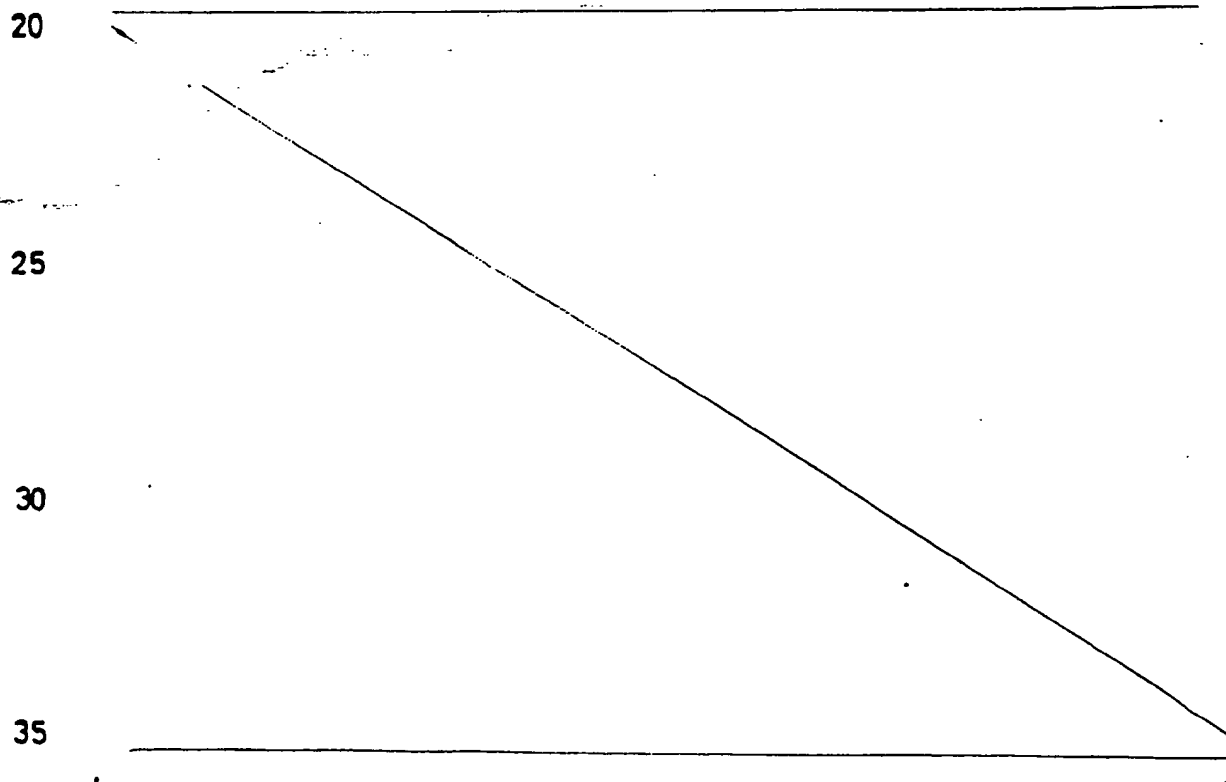
Tabelle 2: Temperaturverlauf während der Photopolymerisation

| lfd. Nr. | Photoinitiator | Konzentration | UP-Harz | Härtung vor Lagerung Härtungszeit HZ _{25°C-T} max | maximale Proben-Tempe- ratur T _{max} (°C) | Farbe des Formstoffs |
|----------|--|---------------|---------|---|--|-------------------------|
| 1 | 2,4,6-Trimethyl- benzoyldiphenyl- phosphin | 0,2 % | A | 4 min 15 s | 112 | farblos |
| | | 0,1 % | A | 4 min 8 s | 109 | farblos |
| | | 0,2 % | B | 3 min 23 s | 125 | farblos |
| | | 0,2 % | C | 3 min 8 s | 121 | gelblich |
| 2 | 2,6-Dimethoxy- benzoyldiphenyl- phosphin | 0,2 % | A | 5 min 25 s | 110 | farblos |
| 3 | Benzoyldiphenyl- phosphin | 0,2 % | A | 31 min | 43 | gelb |
| 4 | p-Dimethylamino- benzoyldiphenyl- phosphin | 0,2 % | A | 20 min | 42 | gelb |
| 5 | Benzildimethylketal | 0,2 % | A | 8 min | 114 | gelb |
| 6 | Benzoiniso- propyläther | 0,2 | A | 13 min 22 s | 104 | gelb |
| 7 | Methylolbenzoin- methyläther | 0,2 | B | 13 min 22 s | 100 | gelb |

Die mit diesen Harzen erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Danach zeichnen sich die erfindungsgemäßen Initiatoren (lfd. Nr. 1,2) gegenüber dem Stand der Technik (lfd. Nr. 3 - 7) durch schnellere Härtung und geringere Vergilbung der damit hergestellten Formstoffe aus.

Beispiel 6

In einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-gycidäther und Acrylsäure, 35 Teilen Hexan-1,6-dioldiacrylat werden 3 Teile Photoinitiator gelöst. Die fertige Mischung wird auf Glasplatten in einer Schicht von 60 μ Dicke aufgerackelt und in 10 cm Abstand unter einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bogenlänge) vorbeigeführt. Die Reaktivität ist als die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit angegeben, bei der noch eine nagelharte kratzfeste Aushärtung des Überzuges erzielt wird.



| | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 5 |
|---|--|------|----|------------------|----|----|---|
| Photoinitiator | maximale Transportbandgeschwindigkeit in m/min unter Luft unter Inert- gas 3 % Methyläthanol amin | | | | | | |
| | Farbe des gehärteten Lackfilms | | | | | | |
| 2,4,6-Trimethyl- benzoyl-diphenyl- phosphin | 13 | 72 | 38 | farblos | | | |
| 2,6-Dimethoxybenzoyl- diphenylphosphin | < 12 | 72 | 38 | farblos | | | |
| Benzoyldiphenylphosphin ⁺ | < 12 | < 12 | 12 | gelblich | | | |
| p-Dimethylaminobenzoyl- diphenylphosphin | 12 | 12 | 12 | intensiv gelb | | | |

⁺ Vergleich nach US-PS 668093

Tabelle 3

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Acylphosphin-Verbindungen den in der US-PS 3 668 093 beschriebenen Acylphosphin-Verbindungen bezüglich Vergilbung und Reaktivität überlegen sind.

5

Beispiel 7

Zu einem nach Beispiel 6 hergestellten Lack werden 3 % Methyldiäthanolamin gegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 6 auf Glasplatten aufgezogen und belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den Verbindungen der US-PS 3 668 093 läßt sich die Härtung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Luft durch Zusatz eines Aminbeschleunigers beschleunigen.

15

20

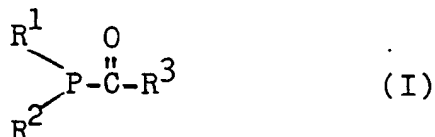
25

30

35

Patentansprüche

1. Acylphosphin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

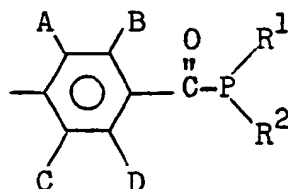


10 worin R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl, einen halogen-, C_1 bis C_4 -alkyl- oder C_1 bis C_4 -alkoxy-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring steht;

15 R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sein können oder R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 bis 6 weitere Alkylreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe besitzen kann,

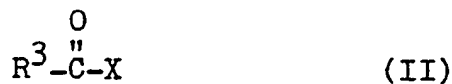
20 R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die 25 untereinander gleich oder verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioester, 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder 30

Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome stehen
 oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen
 durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder
 einen mindestens in 1,3-Stellungen durch A und B
 substituierten β -Naphthylrest oder für die Gruppie-
 rung



steht, wobei die Reste A, B, C und D untereinander
 gleich oder verschieden sind und C und D die gleiche
 Bedeutung haben wie A und B und wobei gegebenenfalls
 mindestens einer der Reste R^1 und R^2 olefinisch unge-
 sättigt ist.

2. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach
 Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalo-
 genide der allgemeinen Formel (II),



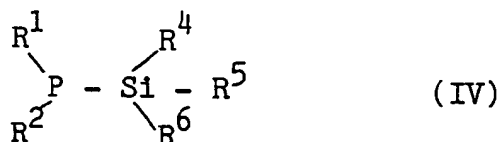
worin X für Cl oder Br steht und R^3 die obengenannte
 Bedeutung hat, in Gegenwart eines inerten Lösungsmit-
 tels bei Temperaturen zwischen -30 und 110°C mit ei-
 nem Phosphid der allgemeinen Formel (III),



worin R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben und

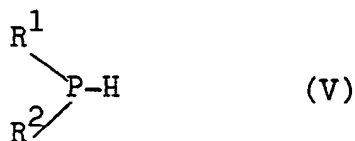
Me für die Alkalimetalle Li, Na oder K steht, umgesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II) bei Temperaturen zwischen -10° und 130°C , gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Silylphosphin der allgemeinen Formel (IV)



umgesetzt werden, worin R^1 und R^2 die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R^4 , R^5 , R^6 gleich oder verschieden sind und für C_1 bis C_6 -Alkyl- oder Phenylreste, stehen.

4. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II) mit Phosphinen der allgemeinen Formel (V),



worin R^1 und R^2 die unter Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in Gegenwart von etwa äquimolaren Mengen eines tertiären Amins bei Temperaturen zwischen -10° und 200°C in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallphosphid der allgemeinen Formel (III)

in einem inerten organischen Lösungsmittel in an sich bekannter Weise erzeugt und ohne Isolierung weiter umgesetzt wird.

- 5 6. Verwendung der Acylphosphine nach Anspruch 1, als
 Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
7. Verwendung der Acylphosphine nach Anspruch 1 in Kombi-
 nation mit sekundären und/oder tertiären Aminen als
10 Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von
 Überzügen oder Imprägnierungen.
- 15 9. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von
 Kunststoff-Formteilen auf Basis ungesättigter Poly-
 esterharze, die gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe,
 insbesondere Glasfasern, enthalten.

20

25

30

35

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 040 721

A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81103417.2

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/50

C 08 F 2/50, G 03 C 1/68

//C08G63/52

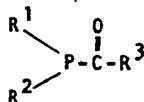
(22) Anmeldetag: 06.05.81

(9) Priorität: 27.05.80 DE 3020092

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.12.81 Patentblatt 81/48(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 02.06.82(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Henne, Andreas, Dr.
Bruesseler Ring 34
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Hesse, Anton, Dr.
Peter-Nickel-Strasse 15
D-6946 Lutzelsachsen(DE)(72) Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr.
Am Wasserturm 1
D-6737 Boehl-Iggelheim(DE)(72) Erfinder: Heil, Guenter, Dr.
Dirmsteiner Weg 41
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung.

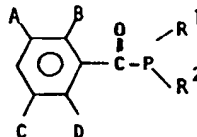
(57) Die Erfindung betrifft Acylphosphinverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Acylphosphinverbindungen weisen die allgemeine Formel



auf, worin R¹ für einen Alkylrest, einen Cycloalkyl-, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen heterocyclischen Ring steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verknüpft sind,

R³ für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die gleich oder verschieden sein können und für Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioester, Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome stehen oder R³ für die Gruppierung



steht, wobei die Reste C und D die gleiche Bedeutung haben wie A und B.

Sie können aus Säurehalogenid und Phosphid oder Silylphosphin hergestellt und als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen verwendet werden.

EP 0 040 721 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

KLASSIFIKATION DER
ANMELDUNG (Int. Cl.)

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
|-------------------------|--|---|---|
| Y | <u>EP - A2 - 0 007 508 (BASF)</u> * Ansprüche 1, 3 bis 8; Seite 5, Zeile 7 bis Seite 7, Zeile 4 * * Ansprüche 10, 11, 12, 13, 22 * | 1 6,8,9 | C 07 F 9/50 C 08 F 2/50 G 03 C 1/68 // C 08 G 63/52 |
| Y | <u>EP - A1 - 0 007 086 (BASF)</u> * Seite 21, Zeile 13 bis Seite 24, Zeile 14 * * Ansprüche 1, 3, 4 * | 1 6,8,9 | |
| D,A | <u>US - A - 3 668 093 (E.I. DU PONT DE NE-MOURS)</u> * ganzes Dokument * | 1,4,6, 8 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 F 9/28 C 07 F 9/50 C 07 F 9/53 C 08 F 2/50 G 03 C 1/68 |
| A | Chemical Abstracts Band 78, Nr. 17 30. April 1973 Columbus, Ohio, USA H. KUNZEK et al. "Reaction of acid chlorides with trimethylsilyldiphenylphosphine. II. Preparation and properties of aromatic acid phosphides" Seite 499, Spalte 1, abstract nr. 111448g | 1,3 | |
| A | & J. Organometal. Chem., Band 49, Nr. 1 1973, Seiten 149 bis 156 | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Recherchenort Berlin | | Abschlußdatum der Recherche 25-02-1982 | Prüfer PHILLIPS |